

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭58—203960

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 07 C 143/12  
 C 08 F 16/30  
 C 11 D 1/28

識別記号 庁内整理番号  
 7162—4H  
 6946—4J  
 6660—4H

④公開 昭和58年(1983)11月28日  
 発明の数 3  
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑥新規なスルホコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物

②特 願 昭57—85710  
 ②出 願 昭57(1982)5月21日  
 ②發明者 山下修

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽26

06—6  
 ⑦發明者 森山登  
 宇都宮市築瀬町2071  
 ⑦出願人 花王石鹼株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 ⑦代理 人 弁理士 有賀三幸 外2名

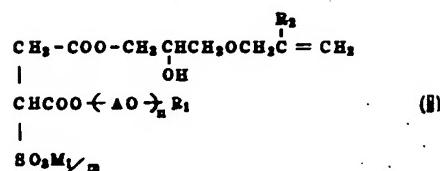
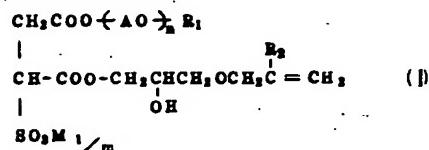
明細書

1. 発明の名称

新規なスルホコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 次の式(I)または(II)、

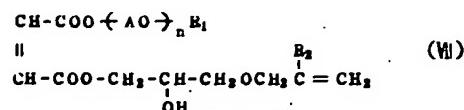


(式中、  $B_1$  は置換基を有していても良い炭化

水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸基を、  $B_2$  は水素原子またはメチル基を示し、  $\Delta$  は炭素数2ないし4のアルキレン基を、  $n$  は0ないし100の正の数を示し、  $M$  は1価または2価の陽イオンを、  $\text{M}^+$  は  $M$  のイオン価を示す)

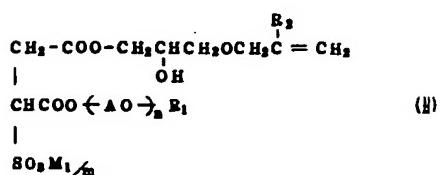
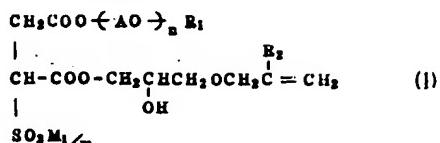
で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩。

2. 次の式(III)



(式中、  $B_1$  は置換基を有していても良い炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸基を、  $B_2$  は水素原子またはメチル基を、  $\Delta$  は炭素数2ないし4のアルキレン基を示し、  $n$  は0ないし100の正の数を意味する)

で表わされる化合物をスルホン化することを特徴とする次の式(I)または(II)、



(式中、  $\text{B}_1$ 、  $\text{B}_2$ 、  $\Delta$  及び  $\alpha$  は前記した意味を有し、  $\text{M}$  は 1 倍または 2 倍の陽イオンを、  $\alpha$  は  $\text{M}$  のイオン価を示す)  
で表わされるスルボコハク酸ジエステル塩の製造法。

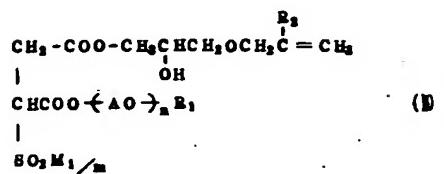
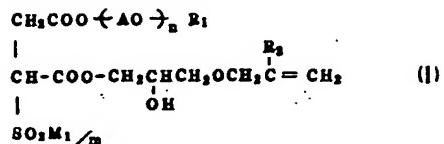
### 3. スルホン化反応が活性亜硫酸塩もしくはメ

を、  $\alpha$  は 0 ないし 100 の正の数を示し、  $\text{M}$  は 1 倍または 2 倍の陽イオンを、  $\alpha$  は  $\text{M}$  のイオン価を示す)

で表わされるスルボコハク酸ジエステル塩を含有する反応性界面活性剤組成物。

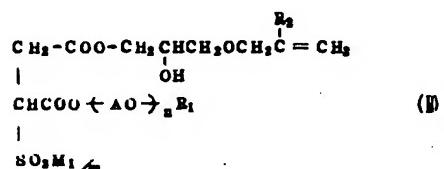
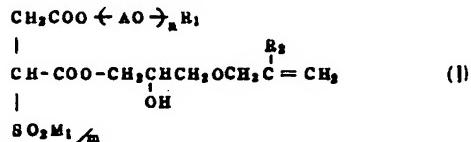
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ラジカル重合性基としてアリル基若しくはメタアリル基を有する次の式(I)または(II)、



タ亜硫酸塩またはこれらの混合物を用いておこなわれるものである特許請求の範囲第 2 項記載のスルボコハク酸ジエステル塩の製造法。

### 4. 次の式(I)または(II)、



(式中、  $\text{B}_1$  は置換基を有していても良い炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基を、  $\text{B}_2$  は水素原子またはメチル基を、  $\Delta$  は炭素数 2 ないし 4 のアルキレン基

(式中、  $\text{B}_1$  は置換基を有していても良い炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基を、  $\text{B}_2$  は水素原子またはメチル基を、  $\Delta$  は炭素数 2 ないし 4 のアルキレン基を、  $\alpha$  は 0 ないし 100 の正の数を示し、  $\text{M}$  は 1 倍または 2 倍の陽イオンを、  $\alpha$  は  $\text{M}$  のイオン価を示す)

で表わされるスルボコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物に関する。

従来、乳化重合反応は、非反応性界面活性剤を使用する方法がとられていた。しかし、これによつて生成したエマルションでは、界面活性剤が重合体と混和することなく局所的に濃縮されて残存しているので、重合体をフ

特開昭58-203960(3)

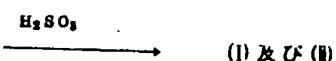
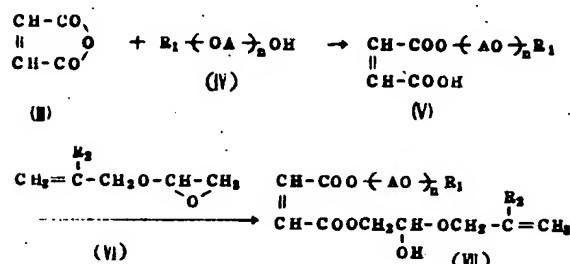
イルムとする工程において、該界面活性剤がフィルム中に取り込まれ、均質な重合体フィルムを得ることが困難であつた。そして、重合体フィルムのこの不均質性は、染色性、帯電防止性、耐候性、耐薬品性等の諸性質に影響を及ぼすことが知られていた。

斯る欠点を撲滅するため、近年、分子中に界面活性能を有する基と、重合性を有する基を併有し、モノマーの乳化剤として作用するばかりでなく、重合中、徐々に重合体に取り込まれてゆく反応性界面活性剤が開発され、使用されている。

本発明者らは、反応性界面活性剤について観察検討を重ねた結果、分子中にアリル基若しくはメタアリル基をラジカル重合基として

有する前記式(I)または(I)で表わされる新規なスルホコハク酸ジエステル塩は有用な反応性界面活性剤であること及びこのスルホコハク酸ジエステル塩には親水性基である炭化水素基と、親水性基である水酸基若しくはエーテル結合があるためモノマーに応じて親水性と親油性のバランスを優先最適な条件で乳化重合させることができると見出しこれを完成した。

本発明の式(I)または(I)で表わされる化合物は、例えば次の如くして製造される。



(式中、  $R_1$ 、  $R_2$ 、  $\Delta$  及び  $n$  は前記と同じ)

式(V)で表わされるハーフエステルの例としては、アルキル基、アルケニル基(アリル、メタリル、オレイル基等)、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基等の炭化水素基；またこれらに、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミド基等の基が結合した炭化水素基；アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン等の活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを付加して得られたオキシアルキレン化合物の残基を有することができる。

一般式(V)で表わされるハーフエステルから、

一般式(VI)で表わされるジエステルを合成する際、(メタ)アリルグリシジルエーテルを反応試剤として選んだ場合は、溶剤を用いても用いなくてもよいが、90°～130°Cで、必要によつては、トリエチルベンジルアンモニウム塩酸塩等の触媒を用いて行なつてもよい。

一般式(VI)で示されるジエステルを合成する段階は、マレイン酸またはフマル酸残基とアリル基との重合または、共重合を禁止するため公知の重合禁止剤、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ハイドロキノン、ビロガロール、カテコール、ベンゾキノン、アントラキノン、フェノチアシン、トーフェニレンジアミン、ベンジジン、ニトロベンゼン

などの存在下で行なうことが好ましい。

式(VII)で表わされるジエステルのスルホン化は、マレイン酸エステルまたはフマール酸エステル類に亜硫酸塩が付加する古くから知られている反応を利用し、おこなうことができる。

スルホン化反応においては通常亜硫酸塩を溶解するために水が使用される。また反応時間の短縮と収率の向上をはかるために、ジエステルを溶解し、水と混和し得る有機溶剤を使用してもよい。有機溶剤の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレンクリコールジメチル

エーテルなどのエーテル類などの溶剤類が挙げられる。

スルホン化の反応温度は、50℃ないし200℃、好ましくは70℃ないし150℃であり、常圧下でも加圧下でも行なうことができる。また、原料物質のジエステル間の重合を抑制するために、ハイドロキノン、ビロガロール、古イオウ化合物、含リン化合物など通常使用されている重合禁止剤を反応系内に少量添加することが望ましい。このスルホン化反応においては、特公昭49-46291に記述されているようにアリル基(又はメタアリル基)には亜硫酸塩の付加が起らず、マレイン酸または、フマール酸エステル残基の2重結合への選択的な亜硫酸塩の付加が進行す

る。

斯くして得られる本発明の式(I)又は(I')で表わされる化合物を反応性界面活性剤として乳化重合することのできるエチレン性不飽和半脂体には、ステレン誘導体、ビニルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ -不飽和カルボン酸あるいはその塩；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、などの $\beta$ -不飽和アミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、ブタジエンなどの共役ジエン、アルキルビニルエーテル類、アルキ

ルビニルケトン類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類などを含む。また、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ジビニル化合物も含まれる。

本発明の反応性界面活性剤の使用量は、重合体の種類、単量体の組成、および目的、授水される性能等により種々変えられる。染色性、帯電防止性などを目的として、疎水性の重合体を製造する場合には、本発明の反応性界面活性剤を共重合体中に通常0.1～40重量%(以下単に%で示す)、好ましくは、0.2～3.0%含まれるようにするのがよい。4.0%になると水に対する親和性が大き

くなりすぎて不都合なことが多い。一方、親水性の重合体（たとえば水溶性樹脂など）を製造する場合には、共重合体中に10～80%、好ましくは20～60%となるようにするのがよい。

本発明の反応性界面活性剤を用いて乳化重合をおこなう場合の反応温度は、0℃ないし100℃で、好ましくは20℃ないし90℃であり、不活性ガス中で重合開始剤と重合調整剤を加えて、重合させることができる。

重合開始剤および重合可能なエチレン性不飽和单量体を反応器に装入する方法としては、重合開始時に全量を装入する方法、あるいは重合反応の進行に従つて逐段的に装入する方法等があるが、これらの方法は、单量体の反

応性や、目的とする共重合体の組成に応じて選択できる。本発明は、任意に通常の乳化剤を併用することも可能であるが、本発明の反応性界面活性剤のみによつても充分に安定なエマルションが得られ、併用する際も通常の乳化重合法において使用される量よりも少ない割合で充分である。

本発明において使用される重合開始剤としては、公知の水溶性ラジカル重合開始剤のいずれもが適用できる。たとえば、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物や公知の水溶性有機過酸化物あるいはこれらの過酸化物に亜硫酸水素ナトリウム、ナオ硫酸ナトリウムなどの還元性スルホキシ化合物や硫酸第1鉄を併用するレドックス

ス重合開始剤系である。

本発明の反応性界面活性剤の使用により、各種重合体に優れた染色性、帯電防止性、耐水性、親水性などを付与することができる。すなわち、本発明の反応性界面活性剤を用いて製造した重合体では、重合後、該界面活性剤に起因する親水性基が均一に分散するため、上記性質の向上、特に永久帯電性防止、顕料混和性の向上を図ることができる。

また、本発明の反応性界面活性剤は、これを重合体の改質を目的として、多量に使用しても、公知のスルホ基含有单量体からなる改質剤と比べ、水溶性重合体が生成して、耐水性を悪化させるということがない。

更にまた、本発明の反応性界面活性剤では、

親水性基である炭化水素基の種類と、親水性基であるアルキレンオキシ基の長さを調整して、HLB値を変化させることができることの結果、重合中のエマルジョンの極めて安定性の向上および反応排水中の残存界面活性剤による环境污染防止への寄与も図れるものである。

次に実施例を挙げ、本発明を説明する。

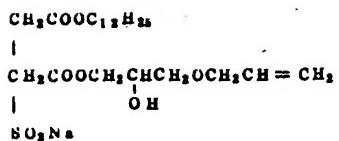
#### 実施例1

追流冷却器、攪拌機及び温度計を取り付けたガラス製反応容器に無水マレイン酸9.8g、ソウリルアルコール18.6gを仕込み、90℃で3時間攪拌した。次いで、アリルグリシルエーテル11.4g、ベンジルトリエチルアンモニウム塩酸塩0.3g、ヒドロキノンモノメチルエーゼル14gを添加し、さらに

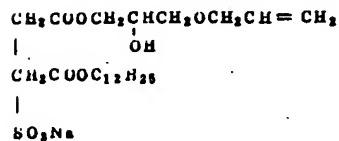
90°Cで5時間攪拌した。その後酸性亜硫酸ナトリウム1.04g、ヒドロキノン4.0g、水6.0ml、イソプロピルアルコール5.0mlを加え、80ないし、85°Cでさらに6時間攪拌した。反応液が透明になつた後、イソプロピルアルコールを系外に留去し反応生成物の水溶液を得た。この水溶液にメタノールを加えて反応生成物を沈殿させ、吸引が過した。得られた汙濁物をエチルアルコールから再結晶し、白色粉末を得た。

核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析、臭素価、塩イオン活性剤濃度の測定結果より、このものは以下の式を有するラウリル-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-プロピルサクシネートスルホン酸

ナトリウムであることを確認した。



及び



元素分析: C: 52.58% H: 7.82%

計算値 C: 52.58% H: 7.82%

S: 6.38% Na: 4.57%

測定値 C: 52.62% H: 7.90%

S: 6.31% Na: 4.53%

不飽和結合: (臭素価)

計算値 31.8 測定値 31.5

塩イオン活性剤濃度: (mmol/g)

計算値 1.88 測定値 1.92

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ: 内部標準 TMS

0.88 (3H, t, J=7Hz) -CH<sub>3</sub>- (アルキル基)

1.1~1.5 (20H, m) -CH<sub>2</sub>- (アルキル基)

3.20 (2H, d, J=7.5Hz) -CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-

3.5~3.6 (3H) -CH-CH<sub>2</sub>- (グリセリン残基)

3.9~4.3 (7H) -O-CH<sub>2</sub>- , -O-CH<sub>2</sub>- , -O-CH<sub>2</sub>-C-

-CH-C(=O)-O-

5.0~5.5 (2H, m) =CH<sub>2</sub> (アリル基)

5.6~6.3 (1H, m) -CH= (アリル基)

IR: (KBr法)

CH<sub>3</sub>=CH-CH<sub>2</sub>- : 1670, 1410, 920 cm<sup>-1</sup>

-C(=O)-O- : 1720, 1730 cm<sup>-1</sup>

-SO<sub>3</sub>Na : 1170, 1190 cm<sup>-1</sup>

-OH : 3450 cm<sup>-1</sup>

臭素価 2~5

実施例1におけるラウリルアルコールの代わりに第1表に示したアルコールを用いる以外は、実施例1と同一条件下で合成反応を行つた。

第1表

実施例	アルコール	仕込量(g)
2	ミリスチルアルコール	21.4
3	オレイルアルコール	26.9
4	ジエチレンクリコールモノエチルエーテル	13.4
5	アリルアルコール	5.8

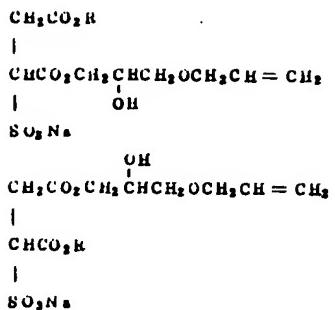
それぞれの反応生成物を実施例1と同様に沈殿させ、ろ過し母結晶により精製した。該精製物の分析値を第2表に示す。

第2步

実験例		元素分析				純度 (mmol/g)	活性イオン SA濃度 (mmol/g)
		C	H	S	N <sub>2</sub>		
2	計算値	5.432	8.17	6.04	4.33	30.1	1.88
	測定値	5.427	8.20	5.98	4.36	29.8	1.85
3	計算値	5.751	8.45	5.48	3.93	54.7	1.71
	測定値	5.747	8.48	5.42	3.90	53.8	1.69
4	計算値	4.267	6.04	7.12	5.10	35.5	—
	測定値	4.265	6.01	7.07	5.12	35.0	—
5	計算値	4.171	5.12	8.56	6.14	85.4	—
	測定値	4.174	5.16	8.52	6.15	85.7	—

2本の滴下ロートを備え付けた反応容器に、水130g、過酸化アンモニウム0.35g、炭酸水素ナトリウム0.3gを仕込み、系内を塩酸ガスで置換し、70℃に昇温する。1本の滴下ロートに、ブチルアクリレート70gとステレン30gの混合物を入れる。他方の滴下ロートには、第3表に示される乳化剤用界面活性剤を20gの水に溶解した水溶液を入れる。反応容器内を攪拌しつつ滴下ロート内の物質を2時間かけて滴下し終える。滴下終了後さらに70℃にて2時間攪拌するとエマルションを得る。得られたエマルションの重合安定性、重合転化率、機械安定性、表面張力の測定値、及び該エマルションより水を除いた物質の耐水性能を調べた。この結果

以上示した分析結果から、実施例2～5で得られた生成物は、すべて、実施例1と同じく一般式



(式中、 $\beta$ は第1級の原料アルコールに対応する値を示す)

で示される構造を有するものであることを確認した。

乘法例 6

搅拌机、温度计、盐水冷却器、絮凝导入口、

### 卷之三 教化示才

卷之三

第3表

界面活性剤 本発明品	使用量 (g)	重合安定性 %		重合活性化率 %		機械安定性 %		表面張力 (dynes/cm) [注-3]		耐水性 (hr) [注-4]
		[注-1]	[注-2]							
実施例1で得たものの(ラクリル)	1.5	0.24	99	22.0		5.27		1.20		
	3.0	0.12	99	8.5		4.84		1.20<		
(ミリスチル)	1.5	0.38	98	30.6		5.49		6		
	3.0	0.36	100	13.2		5.32		1.20		
(オレイル)	1.5	0.29	98	33.5		5.92		1.20		
	3.0	0.70	95	16.6		5.74		6		
オカヘレックス*	1.5	0.11	80	38.6		4.51		0		
比半固化牛脂	3.0	0.56	89	15.3		4.34		0		
カリ石鹼	1.5	0.24	89	44.6		3.81		2		
	3.0	0.38	92	27.7		3.84		2		
エレミノール**	1.3	0.46	89.4	31.47		4.98		2		
J8-2	3.0	0.15	95.7	16.50		4.56		2		

水で洗浄後  $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$  で、12時間乾燥し、試験物を得る。この乾燥重量を使用比率に対する重量%で表わす。

#### 注-2 機械安定性

マーロン試験機で、10kg荷重下、5分間攪拌後に生ずる試験物のラテックス固形分に対する重量%で表わす。

#### 注-3

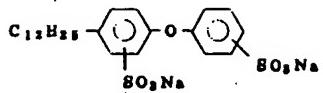
20%エマルションの表面張力で表わす。

#### 注-4

ガラス板に、約0.1mmの膜を造り、浸漬法によりテストした。膜をすかして、5ポイント活字が読めなくなるまで白化するのに要する時間を測定した。

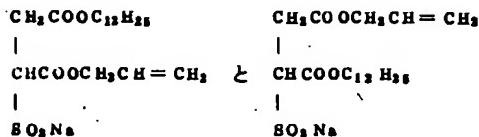
・ネオペレックス 88:

ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム



〔花王石鹼(株)製〕

・エレミノール J8-2:



の混合物

〔三井化成(株)製〕

#### 注-1 重合安定性

100メッシュの金網で沪過し、沪過残渣を

手続補正書(自賛)

昭和57年10月22日

特許庁長官 若杉和夫 殿

事件の表示

昭和57年特許 第85710号

発明の名称

新規なスルホカハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物

補正をする者

事件との関係 出願人

住所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

名 称 (091) 花王石鹼株式会社

代表者 丸田芳郎

代 理 人

住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103) 共同ビル 電話(669)090

氏 名 (6870) 代理人 有賀三幸

住 所 同 上

氏 名 (7756) 代理人 高野登志雄

住 所 同 上

氏 名 (8632) 代理人 小野信夫

補正命令の日付

目 次

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

## (1) 明細書中、第9頁、第1行

「H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>」とあるを、

「NaHSO<sub>4</sub>」と訂正する。

## (2) 同第19頁、最下行ないし第20頁第1行

「サクシネットスルホン酸ナトリウム」とあ

るを、

「スルホサクシネットナトリウム塩」と訂正

する。

## (3) 同第28頁、第1行

「\* ネオペレツクスSS：」とあるを、

「\* ベレツタスSS：」と訂正する。